Darstellung und Untersuchung regulinischen Zirkoniums.

Von der
Kgl. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von
Diplom-Ingenieur **Eugen Neumann**
aus **Freisbach** (Rheinpfalz).

Referent:
Prof. Dr. W. Muthmann.

Korreferent:
Prof. Dr. G. Schultz.

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Februar 1909.

München.
Buchdruckerei J. Fuller, Weinstrasse 3.
1909.

Darstellung und Untersuchung regulinischen Zirkoniums

Von der
Kgl. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

ACAD. LUDOVIC. MAX. BIBL.

Vorgelegt von
Diplom-Ingenieur **Eugen Neumann**
aus **Freisbach** (Rheinpfalz.)

Referent:
Prof. Dr. W. Muthmann.

Korreferent:
Prof. Dr. G. Schultz.

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Februar 1909.

München.
Buchdruckerei J. Fuller, Weinstrasse 3.
1909.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit und Verehrung gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im anorganisch-chemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule in München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Muthmann für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse herzlich zu danken. Bleibenden Dank schulde ich Herrn Assistent Dr. Ludwig Weiss, auf dessen Anregung hin und unter dessen liebenswürdigster Leitung und tatkräftigster Unterstützung die Arbeit ausgeführt wurde.

Einleitung.

Zirkoniummetall wurde von Berzelius[1]) im Jahre 1824 zum ersten Male dargestellt und eingehend untersucht. Er erhielt es durch Reduktion von Kaliumzirkonfluorid mit Kalium dadurch, dass er diese Substanzen in eisernen Röhren von 1/4 Zoll Weite und 1/4 Zoll Höhe, die an einem Ende verschlossen und an dem andern Ende mit einem Deckel versehen waren, erhitzte. Das auf diese Weise gewonnene Metall stellte ein amorphes schwarzes Pulver dar und soll ein Nichtleiter der Elektrizität sein. Amorphes Zirkonium mit allen den von Berzelius angegebenen Eigenschaften erzielte Troost[2]), als er Chlorzirkoniumdampf über metallisches Natrium leitete, das sich in einer auf Rotglut erhitzten Porzellanröhre befand. Zu denselben Ergebnissen gelangte er, als er das Kaliumzirkonfluorid mit Natrium oder mit Natrium und Zink in einem Tiegel erhitzte. An Stelle des Natriums wandte Troost mit Vorteil noch das Magnesium zur Darstellung amorphen Zirkoniums an.

Troost[3]) war es auch, dem zum ersten Mal die Darstellung des krystallisierten Zirkoniums gelang. Er erhielt es durch Erhitzen von Kaliumzirkonfluorid (ein Teil) mit Aluminium (1,5 Teilen) in einem aus Gaskohle gefertigten Tiegel auf Eisenschmelztemperatur.

Über grafitartiges Zirkonium berichtet er, dass dasselbe nur unter ganz besonderen Bedingungen zu entstehen scheint; in Form kleiner, sehr leichter stahlgrauer Schuppen

[1]) Poggendorffs Annalen d. Physik u. Chemie, 1825, 117.
[2]) C. r. 61, 109. A. 136, 349.
[3]) Jahr. Ber. 1865. 182.

erhielt er es, als er „Zirkonerde-Natron" mittelst Eisen bei Kupferschmelzhitze zersetzte.

Das Zirkonoxyd wird durch Alkalimetalle nicht reduziert. Phipsen[1]) fand dagegen, dass Magnesiummetall in der Glühhitze und in einer Wasserstoffatmosphäre die Zirkonerde reduziert und zwar erhielt er ein sammtschwarzes Metall, nachdem es von dem entstandenen Magnesiumoxyd durch Salzsäure befreit worden war. Bei Wiederholung dieser Versuche fand Cl. Winkler[2]), dass hierbei nicht reines Metall entsteht, sondern dass sich in beträchtlichen Mengen Zirkoniumwasserstoff bildet. Bei Anwendung ungenügender Mengen des Reduktionsmittels gelangte dieser Autor zum Zirkonmonoxyd, welches als tiefschwarzes beim Erhitzen zu Zirkondioxyd verbrennendes Pulver erhalten wurde.

Die Gewinnung regulinischen Zirkonmetalls gelingt also auf diese Weise nicht. Geschmolzenes, jedoch stark kohlenstoffhaltiges Metall erhielt Moissan[3]) im Jahre 1893 durch Reduktion des Zirkonoxyds mit Kohle im elektrischen Ofen durch die Einwirkung eines Stromes von 360 Amp. und 70 Volt. Die grosse Härte des Produktes — es ritzte Rubin, — und sein grosser Kohlenstoffgehalt (4,22 bis 5,10% Kohlenstoff) beweisen jedoch, dass das Zirkonium von Moissan wohl kaum noch als Metall angesprochen werden darf. Die gleichzeitig von Troost[4]) wieder aufgenommenen Versuche zur Herstellung von Zirkonmetall nach einem dem Moissan ähnlichen Verfahren ergaben selbst bei Anwendung von überschüssigem Zirkonoxyd und beim Glühen des Produktes in Kohlensäurestrom bei 35 Amp. und 70 Volt. nur ein Carbid mit 22 bis 23% Kohlenstoff.

Mit der Darstellung von amorphem Zirkonium befassten sich späterhin Dennis und Spencer[5]) gelegentlich des

[1]) C. r. 61, 745.
[2]) Ber. 23, 2664.
[3]) C. r. 116, 1222; Ch. C. Bl. 93, II. 191.
[4]) lc.
[5]) Ch. C. Bl. 96, II. 651.

Versuches zur Darstellung von Zirkoniumtetrajodid, in dem sie über metallisches Zirkon Joddämpfe leiten wollten. Zur Gewinnung von Metall wandten sie das Verfahren von Berzelius an, mit dem Unterschiede, dass sie an Stelle des Kaliums das billigere Natrium anwandten. Ihr Produkt war jedoch stark durch Zirkonmonoxyd verunreinigt, welches man angeblich durch Salzsäure entfernte; so erhielten sie ein Zirkonmetall, das nur geringe Mengen von Natrium enthielt.

In jüngster Zeit hat E. Wedekind[1]) ausführliche Versuche zur Darstellung von metallischem Zirkon angestellt; zunächst versuchte er die Gewinnung des Metalls nach einer dem Verfahren von Moissan ähnlichen Methode, so zwar, dass er an Stelle des Kohlenstoffs Silicium oder Bor als Reduktionsmittel benützte. Aus einem Gemisch von 5 gr Zirkonerde mit 1,1 gr Bor im Kohleschiffchen im elektrischen Ofen bei Anwendung eines Stromes von 650 Amp. und 120 Volt entstand eine dunkle poröse, scheinbar nicht vollständig durchgeschmolzene Masse. Bei längerem Erhitzen des Zirkondioxyd-Borgemisches mit Hilfe eines Stromes von 800 Amp. bildete sich eine grauschwarze metallisch aussehende Schmelze Das Produkt enthielt neben 30% Kohle ca. 58% Zirkon und erwies sich als ein Zirkoniumcarbid. Mit überschüssigem Silicium entstand bei Anwendung eines Stromes von 700 bis 800 Amp. eine metallisch glänzende Schmelze, die bei längerem Erhitzen im elektrischen Ofen in dunklen charakteristischen Krystallen sublimierte und jedenfalls Zirkoniumsilicid war.

„Sogenanntes krystallisiertes Zirkonium" erhielt Wedekind[2]) beim Erhitzen fein pulverisierten Kaliumzirkonfluorids mit einem Ueberschusse von gekörntem Aluminium im elektrischen Ofen (5 bis 6 Minuten bei 90—100 Amp. und 30—35 Volt). Beim Lösen des Aluminiums blieb glänzendes blättrig krystallisiertes $ZrAl_2$ zurück. Durch

[1]) Ch. C. Bl. 1903 I. 9.
[2]) Ch. C. Bl. 1904. 1639.

Schmelzen dieses Produktes im elektrischen Strom zwischen Platinelektroden konnte man dasselbe in Zr_3Al_4 umwandeln.

Aluminium ist also infolge seiner Neigung sich mit dem Zirkonium zu vereinigen, zur Darstellung des letzteren aus Kaliumzirkonfluorid nicht ohne weiteres geeignet. Magnesium scheint eine solche Verbindungsfähigkeit mit Zirkonium nicht zu besitzen, denn als dieses in Form kurzer, dünner Stäbchen mit dem Doppelsalz vermischt, im elektrischen Ofen während 5—6 Minuten mit Strömen von 90 bis 100 Amp. erhitzt wurde, fand sich im Tiegel eine zum Teil kompakte Masse, aus welcher das überschüssige Magnesium mit Salzsäure ausgezogen werden konnte. Sie erwies sich als fast ebenso beständig wie das Aluminiumzirkonid, hat aber ein ganz anderes Aussehen. Das so gewonnene Zirkonium enthielt 94,12% Metall.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass E. Wedekind zahlreiche Versuche anstellte, um das Element durch Schmelzelektrolyse des Kaliumzirkonfluorids darzustellen. Das an der Kathode ausgeschiedene Metall war aber nie krystallisiert, sondern amorph und mit den Zersetzungsprodukten des Doppelsalzes verunreinigt. Es konnte davon nicht völlig befreit werden und wurde als ein dunkelgraues ziemlich leicht oxydables Pulver erhalten.

Dieses Verfahren kommt übrigens im Prinzip auf das Berzelius'sche Verfahren zur Darstellung von amorphem Zirkonium durch Einwirkung von Kalium auf Kaliumzirkonfluorid hinaus, denn das zunächst abgeschiedene Kalium zersetzt im Augenblicke seiner Abscheidung das noch vorhandene Fluorid. Ferner versuchte E. Wedekind[1]) die Reduktion der Zirkonerde durch Aluminium nach dem Goldschmidt'schen Verfahren, jedoch erreichte er keine völlige Reduktion, da sich die Reaktion im allgemeinen nur schwierig fortpflanzt. Das Reaktionsprodukt bestand aus einem krystallinischen Pulver, nachdem zuvor das überschüssige Aluminium durch Behandlung mit verdünnten

[1]) Ch. C. Bl. 1905. 444.

Säuren entfernt worden war. Das krystallisierte Pulver enthielt noch Tonerde, die jedoch ohne gleichzeitige Zersetzung des behandelten Metalls nicht entfernt werden konnte. Er griff deshalb auf das alte Reduktionsverfahren mit Magnesium zurück.

Aber auch dieses erwies sich als völlig unbrauchbar. Das Reaktionsprodukt stellte ein braunschwarzes nach Ammoniak riechendes Pulver dar. Offenbar hatte sich Magnesiumnitrid gebildet, da die Reaktion ohne Ausschluss von Luft ausgeführt worden war. Bei der Reinigung ging ein Teil des Produktes in einem bestimmten Zeitpunkt des Auswaschens kolloidal als blaue Lösung durchs Filter. Diese Erscheinung hörte bald auf, setzte aber bei Behandlung mit Salzsäure wieder ein. Es war sehr schwierig, eine Ausflockung der kolloidalen Lösung zu bewirken, endlich fand er im Wasserstoffsuperoxyd ein brauchbares Fällungsmittel, aber der Niederschlag war schwer auszuwaschen und das Produkt war nichts weniger als rein.

Aus all dem geht hervor, dass es bis jetzt noch nicht gelungen war, reines Zirkoniummetall in geschmolzenem Zustande herzustellen. Die Gründe hierfür sind in Kürze zusammengefasst, folgende:

Die schwere Reduzierbarkeit der Zirkonverbindungen und die starke Oxydationsfähigkeit des pulverförmigen Metalls erschweren die Abscheidung desselben in sauerstofffreiem Zustande ganz ausserordentlich. Hiezu kommt noch der Umstand, dass der Schmelzpunkt des Metalls sehr hoch liegt. Will man daher dieses interessante Metall in reinem und in geschmolzenem Zustande gewinnen, so muss man darauf bedacht sein, mit möglichst hohen Temperaturen zu arbeiten, wobei zugleich Sauerstoff gänzlich auszuschliessen ist. Man konnte natürlich den einfachsten Weg einschlagen dadurch, dass man zunächst ein weniger reines, nicht geschmolzenes Metall nach einem der bekannten Verfahren herstellte, und unter geeigneten Bedingungen die Schmelztemperatur des Metalls zu erreichen suchte in der Erwartung, dass dabei die verunreinigenden Bestandteile

eine Verflüchtigung erfahren würden. Dieser Weg hat sich bei den in nachfolgendem zu beschreibenden Versuchen als gangbar erwiesen.

Zur Herstellung des pulverförmigen und noch unreinen Zirkons konnte das Verfahren von Berzelius angewandt werden, welches, wie oben erwähnt, auf einer Reduktion des Kaliumzirkonfluorids mit Kalium beruht. Allerdings musste es in verschiedenen Punkten abgeändert werden, bis man mit diesem Verfahren wirklich brauchbare Resultate erzielte. Fernerhin versprach die Einwirkung von Aluminium auf Kaliumzirkonfluorid insoferne ein brauchbares Resultat, als man erwarten konnte, dass die nach diesem Verfahren zu gewinnende krystallisierte Zirkoniumverbindung bei sehr hohen Temperaturen das Aluminium in dampfähnlichem Zustande abgeben würde, wobei gleichzeitig ein Schmelzen des zurückbleibenden schwerer flüchtigen Zirkoniums zu erwarten war. Dieses Verfahren erwies sich indessen nicht als durchaus einwandfrei, da es nicht gelang, das Aluminium vollständig wegzudestillieren. Als Mittel zur Erhitzung konnte bei den zu erwartenden hohen Temperaturen nur der elektrische Lichtstrom in Frage kommen und zur Abhaltung des Sauerstoffs musste man entweder das Vakuum oder Wasserstoff oder am besten eine Atmosphäre von stark verdünntem Wasserstoff anwenden. Der Wasserstoff bietet ausserdem den Vorteil, dass er die Elektrizität sehr gut leitet, so dass man mit niedrigen Spannungen auskommen kann.

Apparate zur Ausführung von Schmelzversuchen unter stark vermindertem Drucke bei Anwesenheit von Wasserstoff wurden von Werner von Bolton[1]) bei der Firma Siemens & Halske konstruiert und zwar zum Zweck der Darstellung von geschmolzenem Tantal.

W. von Bolton stellte dieses Metall in solchen Apparaten aus Tantaltetroxyd her, welches unter Dissoziation in Metall und Sauerstoff angeblich zersetzt werden sollte.

[1]) Zeitschrift f. Elektrochemie 11. 45—51.

Die genauere Art der Ausführung sowie eine Beschreibung des verwandten Apparates gibt W. von Bolton jedoch begreiflicherweise nicht an.

Nach den Ideen von Herrn Dr. Weiss wurden daher im hiesigen Laboratorium elektrische Vakuumöfen konstruiert, in denen es gelang, das metallische Zirkon in geschmolzenem Zustande zu gewinnen. Nach dem gleichen Prinzip und mit Hilfe der erwähnten Oefen gelang es auch regulinisches Titan und Wolfram herzustellen.

Experimenteller Teil.

Ausgangsmaterialien.

Herstellung des Kaliumzirkonfluorids.

Zur Darstellung des Kaliumzirkonfluorids verwandte ich ausschliesslich brasilianische Zirkonerde (ZrO_2 : 88,09%, SiO_2 : 7,39%, TiO_2 : 0,74%, Fe_2O_3 : 3,78%).

Nach Marignac[1]) wird das gepulverte Mineral vor dem Schmelzen mit Kaliumbifluorid KHF_2 mit Salzsäure behandelt, um eventuell vom Mörser anhaftendes Eisen wegzulösen. Dies ist aber nach Lehmann[2]) nicht nötig, weil neben dem Zirkon auch noch Titan und Eisen aufgeschlossen werden, welche dann leicht durch fraktionierte Krystallisation vom Zirkonsalz getrennt werden können. In einer ziemlich geräumigen dickwandigen Platinschale wurde ein Gemisch von 1 Teil Zirkonerde und 3 Teilen Bifluorid durch ein Gebläse auf Rotglut erhitzt, 10 bis 15 Minuten lang auf dieser Temperatur gehalten, bis alles in Fluss gekommen war und dann in eine etwas grössere Platinschale ausgegossen Den Salzkuchen pulverisierte man; alsdann gab man ihn in eine Schale von Hartblei und kochte mit Wasser, dem einige Tropfen 40%iger reiner Flusssäure zugesetzt waren. Die siedendheisse Flüssigkeit wurde mit dem sich hierbei ausscheidenden Kaliumsiliciumfluorid abfiltriert und der Filterrückstand mit siedendem Wasser ausgewaschen. Aus dem Filtrat, das durch Eis

[1]) Marignac Jahr. Ber. 1860. 134.

[2]) Lehmann, Dissertation, München 1908, pag. 19.

und Kochsalz stark abgekühlt wurde, krystallisierte das Kaliumzirkonfluorid in wasserfreien mikroskopisch kleinen rhombischen Krystallen aus. Aus verdünnterer Lösung erhielt man dagegen das Salz in Form langer Prismen (5 bis 10 mm). Aus dem Filtrat gewann ich durch erneutes Einengen und Abkühlen noch einen geringen Teil des Salzes, den ich mit der Hauptmenge vereinigte. Die letzten Krystallanschüsse waren titanhaltig und führten ausserdem sämtliches im Rohmaterial enthaltene Eisen mit sich. Sämtliche Operationen wurden in Hartbleigefässen vorgefunden, welche sich hierfür vorzüglich bewährten. Sie werden von Flusssäure nur oberflächlich angegriffen und überziehen sich mit einer dünnen Schicht einer dunkelblauen Substanz, die von Flusssäure nicht mehr verändert wird.

Das gewonnene Kaliumzirkonfluorid, das frei von Titan und Eisen war, wurde gut getrocknet und erwies sich nach den erhaltenen Analysenresultaten als sehr rein, so dass von einer weiteren Umkrystallisation Abstand genommen werden konnte.

Angewandt:	I.	II.	III.
Substanz	0,1326 gr	0,829 gr	0,607 gr
Gefunden ZrO_2	0,0582 gr	0,0360 gr	0,0265 gr
Daraus berechnet sich	32,47 % Zr	32,12 % Zr	32,28 % Zr

Theoretisch: 32,15% Zr.

Von diesem Kaliumzirkonfluorid stellte ich etwa 1 Kilogramm her.

Verarbeitung des Kaliumzirkonfluorids auf amorphes Zirkonmetall durch Reduktion mit metallischem Natrium.

Die Reduktion nahm ich nach dem Verfahren von Berzelius vor, das nur in wenigen Punkten abgeändert wurde. Als Gefässe dienten Cylinder aus Eisenblech von 4 cm lichter Weite und 7 cm Höhe, welche auf der einen Seite abgeschlossen waren In den Eisencylinder brachte man schichtenweise Scheiben von ungeschmolzenem Natriummetall und äquivalente Mengen von Kaliumzirkonfluorid,

schliesslich wurde eine dicke Schicht gut entwässerten Chlorkaliums eingebracht und das Ganze unter einer Presse stark verdichtet. Zur Einleitung der Reaktion genügt es, den Boden des Eisencylinders mit einer Bunsenflamme zu erhitzen. Hatte die Reaktion eingesetzt, so pflanzte sich dieselbe von Schichte zu Schichte fort, ohne dass es nötig war, die Temperatur zu steigern. Zur Abhaltung der Luft diente ein Strom von Wasserstoff, welchen man durch einen aufgesetzten durchbohrten Deckel zuleitete.

Das zu den Reduktionen verwandte Natrium musste vorher umgeschmolzen werden. Man führte dies am einfachsten in der Weise aus, dass man in einem grossen eisernen Löffel Natriumbarren ohne Anwendung eines luftabhaltenden Mittels auf freier Flamme einschmilzt und sodann in entsprechend weite Papphülsen eingiesst. So wird das Natrium frei von Hohlräumen erhalten. Vor der Verwendung werden die so gewonnenen Stangen mit Aether fest abgerieben, wodurch sie ein fast quecksilberartiges Aussehen erhalten. Man kann davon mit einem geeigneten Messer, das nur einen bestimmten Vorschub gewährt, Scheiben von stets gleicher Grösse und gleichem Gewicht abhauen.

Als die Reaktion beendet war, erhitzte man mit dem Gebläse noch einige Zeit, um einen Ueberschuss von Natrium nach Möglichkeit zu entfernen. Nach dem Erkalten warf man den Eisencylinder in ein grösseres Gefäss, das mit Wasser gefüllt war. Es trat infolge des noch überschüssig vorhandenen Natriums eine lebhafte Reaktion ein, wobei manchmal ein heftiges Umherschleudern des Tiegelinhaltes stattfand. Das an den Tiegelwandungen noch festsitzende Metall wurde mittelst eines spitzen Instrumentes entfernt. Die Metallbrocken, die noch unverändertes Natrium enthielten, wurden zerdrückt. Das Metall setzte sich in Form eines schwarzen Pulvers langsam ab und konnte durch Schlemmen von den Verunreinigungen leicht getrennt werden. Zur weiteren Reinigung behandelte ich das geschlemmte Produkt noch mit verdünnter Salzsäure bei 40 bis 50°, um

unzersetztes Kaliumzirkonfluorid und eventuell entstandenes Zirkonhydroxyd $Zr(OH)_4$ zu entfernen. Die Salzsäure wurde schliesslich durch Auswaschen mit Alkohol und Aether entfernt. Zu meinen Reduktionsversuchen verwandte ich stets auf 60 gr Kaliumzirkonfluorid 20 – 22 gr Natrium. Die Ausbeute an Zirkonmetall kam der theoretischen immer sehr nahe. Erhalten wurden ca. 15 gr.

Das so gewonnene Metall stellte ein schwarzes Pulver dar, das sich an der Luft schon bei gelindem Erwärmen entzündete und mit starker Lichtentwicklung zu einem schneeweissen Oxyd verglomm. Von konzentrierter Salzsäure, konzentrierter Salpetersäure wird es sehr schwer angegriffen etwas leichter von konzentrierter Schwefelsäure. Das beste Lösungsmittel ist Flusssäure, in welcher es sich ohne Wärmezufuhr vollständig löst. Bemerkenswert ist folgendes:

Lässt man das Metallpulver längere Zeit in Salzsäure stehen, filtriert sodann und wäscht mit Wasser aus, so nimmt die Waschflüssigkeit eine dunkle Farbe an, welche in darauffallendem Lichte braundurchscheinend, im durchfallenden aber grau und undurchsichtig erscheint.

Die Untersuchung wurde nach einem Verfahren ausgeführt, über das in einem besonderen Abschnitte weiter hinten berichtet werden soll. Hier nur die Resultate:

Angewandt:	I.	II.	III.
Zirkonmetall	0,0504 gr	0,0503 gr	0,0527 gr
Gefunden ZrO_2	0,0635 gr	0,0637 gr	0,0668 gr
Hieraus berechnet Zr in %	93,21	93,69	93,77

Das spezifische Gewicht bestimmte ich mit dem Muthmann'schen Pyknometer und erhielt folgende Zahlen:

	I.	II.	III.
Pyknometer leer	10,8749 gr	10,8750 gr	10,8754 gr
Pyknometer + Metall	11,4343 gr	11,4000 gr	11,5051 gr
Metall	0,5594 gr	0,5250 gr	0,6297 gr
Pyknometer + Metall + Wasser	21,3230 gr	21,2953 gr	21,3804 gr
Volumen des Pyknometers	10,0224 cm^3	10,0224 cm^3	10,0224 cm^3
Gewicht des verdrängten Wassers	0,1191 gr	0,1128 gr	0,1133 gr
Temperatur	18,4°	18,3°	18,2°
Hieraus: Spezifisches Gewicht des Zirkoniums (bezogen auf den luftleeren Raum)	d = 4,6977	d = 4,6559	d = 4,7239

Aus den Analysenresultaten ist zu schliessen, dass das Metall durch Oxyd stark verunreinigt ist. Ich reduzierte deshalb das gewonnene Metall nochmals und zwar mit der Hälfte des theoretisch notwendigen Natriums ganz analog nach obigem Verfahren. Das Metall sah wohl etwas dunkler aus, war aber dennoch nicht vollständig reduziert.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

Angewandt:	I.	II.	III.
Zirkonmetall	0,1271 gr	0,1026 gr	0,0869 gr
Gefunden ZrO_2	0,1643 gr	0,1325 gr	0,1124 gr
Hieraus berechnet Zr in %	95,63	95,54	95,69

Der Sauerstoffgehalt des Metalls ist natürlich auf eine Zersetzung durch Wasser oder durch Natronlauge beim Auslaugen der Schmelze zurückzuführen. Die nicht zu vermeidenden, geringen überschüssigen Mengen von Natrium reagieren wohl zunächst mit dem Wasser, wobei durch die erzeugte Wärme stellenweise ein Angriff des Metalls stattfindet. Nimmt man die Auslaugung in einem sehr grossen Gefäss mit Wasser unter ständigem Rühren vor, so dass also örtliche Erhitzungen nicht so leicht auftreten können, so wird das Metall schon weniger angegriffen. Vollkommen

wird die Bildung von Zirkonhydroxyd vermieden, wenn man zum Auslaugen der Schmelze an Stelle des Wassers absoluten Alkohol verwendet und erst nach gänzlicher Wegnahme des freien Natriums mit Wasser und verdünnter Salzsäure wäscht. Diese Darstellungsweise erfordert sehr viel Zeit; deshalb verliess ich dieses Verfahren sehr rasch, obwohl die Resultate sehr befriedigende waren. Die Analysen von 3 Proben führten zu folgenden Ergebnissen:

Angewandt:	I.	II.	III.
Zirkonmetall	0,0793 gr	0,1006 gr	0,1158 gr
Gefunden ZrO_2	0,1048 gr	0,1333 gr	0,1532 gr
Hieraus berechnet Zr in %	97,77	98,03	97,87

Die nach den drei genannten Verfahren dargestellten Metallmengen wurden miteinander vereinigt und sodann das Schmelzen derselben versucht.

Aus dem fein zerriebenen Metall wurden zunächst ohne jedes Bindemittel Stifte geformt und diese in einem geschlossenen Raum einem sehr hohen Druck ausgesetzt. Auf diese Weise gelang es mir, aus 30 gr Metall Stifte in einer Länge: 12,8 cm Dicke, 0,5 cm und Breite 1 cm von grosser Haltbarkeit herzustellen. Die dazu notwendige Pressform war aus zähestem Stahle hergestellt und in ihre einzelnen Teile zerlegbar. Zur Erzeugung des notwendigen Druckes diente eine hydraulische Presse, die uns Herr Professor Föppl in liebenswürdigster Weise zur Verfügung stellte. Das Material wurde gewöhnlich mit einem Druck von 60 t pro 1 qcm belastet, so dass die Druckwirkung auf die Stempelfläche (bei einer Länge des Stempels von $1 = 12{,}8$ cm und Breite $b = 0{,}5$ cm)

$$= 12{,}8 \cdot 0{,}5 \cdot 59{,}95 = 383{,}69 \text{ t}$$

betrug.

Die so erhaltenen Zirkoniumstifte leiten den elektrischen Strom sehr gut; der durchschnittliche Widerstand von 3 Stiften von genannten Dimensionen, der nach der Wheat-

stone'schen Brückenmethode bestimmt wurde, betrug 118,6 Ohm.

Mit diesen Stiften, die ich immer halbierte, führte ich nun meine Schmelzversuche im elektrischen Vakuumofen aus, dessen Einrichtung ich an Hand beiliegender Tafeln an späterer Stelle näher beschreiben werde.

In dem Moment, als zwischen den beiden Zirkoniumstiften ein Flammenbogen erzeugt wurde, wurden dieselben auch schon in Stücke zerrissen. Den Versuch setzte ich so lange fort, bis die Stifte vollständig zertrümmert waren. In manchen Fällen sprangen die Stifte beim Einschalten des Stromes an jener Stelle ab, an der sie in die Elektrodenköpfe fest eingeschraubt waren. Der Versuch musste dann sofort abgebrochen werden, um ein Anschmelzen der Elektrodenköpfe zu verhindern. Obwohl es mir gelang, das Metall in Form von kleinen geschmolzenen Kügelchen zu erhalten, gab ich meine Versuche bald auf, denn auf diese Weise wäre ich nie zu nennenswerten Mengen geschmolzenen Metalls gelangt. Ich versuchte nun die Stifte, bevor ich sie in den Ofen einsetzte, zu fritten in der Weise, dass ich einen Stift in einen kleineren Vakuumofen (Tafel III) zwischen zwei kurze Zirkonelektroden einspannte. Bevor der Strom eingeschaltet wurde, stellte ich einen guten Kontakt zwischen den Elektroden und dem zu präparierenden Zirkonstifte her, indem ich die Elektroden auf den Stift aufschraubte. Der Stift sollte nun nach Durchgang des Stromes allmählich zum Glühen gebracht werden. Nach dem Erkalten beabsichtigte ich denselben dann zu schmelzen. Auch dieser Versuch schlug vollständig fehl, weil unter diesen Umständen der Stift in Stücke zerrissen wurde.

Ich gab infolgedessen meine Versuche einstweilen auf und stellte sogenanntes „krystallisiertes Zirkonium" durch Reduktion des Kaliumzirkonfluorids mit Aluminiummetall dar in der Absicht, aus dem hierbei resultierten Zirkonaluminium bei den hohen Temperaturen des Vakuumofens das Aluminium zu verdampfen, um dann geschmolzenes reines Zirkonium zu erhalten.

Darstellung des krystallisierten Zirkoniums.

Im allgemeinen verfuhr ich nach der von Troost angegebenen Methode.

In einem gewöhnlichen Graphittiegel wurde Kaliumzirkonfluorid (1 Teil) im Windofen langsam erhitzt, bis das Doppelsalz vollständig geschmolzen war. Alsdann gab ich 1,5 Teile Aluminiumbarren nach und nach hinzu, liess das Reaktionsprodukt 10 bis 15 Minuten auf der durch den Windofen erreichbaren Temperatur. Nach dieser Zeit war die Reaktion beendet. Hierauf deckte ich die geschmolzene Masse mit einer Schicht Chlorkalium ab und liess im Ofen erkalten. Der Metallregulus sammelte sich am Boden des Tiegels an und liess sich sehr leicht aus dem Tiegel herausnehmen, ohne dass man denselben zertrümmern musste. Ein solcher Tiegel wurde sehr widerstandsfähig und konnte wiederholt zur Ausführung der Reduktionen verwendet werden. Von der Schlacke, die sich über den Regulus ansammelte, konnte dasselbe leicht getrennt werden. Die Oberfläche des Metallbrockens zeigte dicht aneinandergedrängte Metallblättchen. Nach dem Zertrümmern des äusserst zähen Metalls zeigte sich dasselbe frei von unzersetzten Doppelsalzen. Die Reduktion war demnach vollständig. Die metallischen Klumpen wurden zunächst mit Natronlauge übergossen und so lange sich selbst überlassen, bis keine Wasserstoffentwicklung mehr bemerkbar war. Die zurückbleibenden Klumpen zerdrückte ich, und behandelte sie noch so lange mit Natronlauge, bis die Blättchen von anhaftendem geschmolzenen Aluminium vollständig befreit waren. Zum Ueberflusse wurden dieselben noch mit verdünnter Salzsäure digeriert, dann mit heissem Wasser und zum Schlusse noch mit Alkohol und Aether gewaschen und getrocknet. Das so gereinigte Produkt stellte sehr dünne Blättchen dar, welche in Farbe, Glanz und Brüchigkeit an das Antimon erinnern und das Licht lebhaft reflektieren. Von den Eigenschaften dieses Zirkonaluminiums sind die folgenden am meisten bemerkenswert: Beim Erhitzen an der Luft ist das Zirkonaluminium äusserst widerstandsfähig.

Hierbei treten prachtvolle Anlauffarben auf, die Krystalle werden zuerst messinggelb, dann tombakbraun, darauf mitunter grünlich und schliesslich tiefblau; selbst auf gutwirkendem Gebläse konnte eine Oxydation nicht erzielt werden.

Auch gegen chemische Einflüsse erwies es sich als sehr widerstandsfähig. Kochende Alkalien sind ohne jede sichtbare Wirkung, Schwefelsäure und Salpetersäure wirken in der Kälte auf Zirkonaluminium nicht ein, heisse und konzentrierte greifen es langsam an. Königswasser wirkt in der Kälte nur sehr langsam ein, aber in der Wärme ziemlich rasch. Das beste Lösungsmittel ist die Fluorwasserstoffsäure, die in konzentriertem oder verdünntem Zustande selbst in der Kälte die Metallblättchen rasch auflöst.

Die spezifische Gewichtsbestimmung ergab folgende Werte:

	I.	II.	III.
Pyknometer leer	10,8756 gr	10,8757 gr	10,8755 gr
Pyknometer + Wasser	11,3560 gr	11,8589 gr	11,8358 gr
Metall	0,4804 gr	0,9832 gr	0,9603 gr
Pyknometer + Metall + Wasser	21,2446 gr	21,62140 gr	21,6030 gr
Volumen des Pyknometers	10,0224 cm^3	10,0224 cm^3	10,0224 cm^3
Gewicht des verdrängten Wassers	0,1238 gr	0,2501 gr	0,2437 gr
Temperatur	16,0°	16,0°	17,0°
Hieraus: Spezifisches Gewicht des Zirkoniums (bezogen auf den luftleeren Raum)	d = 3,8812	d = 3,9356	d = 3,9409

Die Analyse wurde nach 2 Verfahren ausgeführt: 1) nach J. Thomas Davis jun.[1]): Die Trennung von Aluminium und Zirkonium beruht darauf, dass das Zirkonium aus einer neutralen oder schwachsauren Lösung

[1]) Ch. C. Bl. 1889. I. 454.

durch Natriumjodat vollständig gefällt wird, während Aluminium in Lösung bleibt. Eine Probe des fein pulverisierten Materials wurde zunächst durch anhaltendes Glühen auf dem Gebläse in ZrO_2 bezw. Al_2O_3 übergeführt und dann durch Schmelzen mit Natriumbisulfat in Lösung gebracht. Man versetzt die Lösung mit Natriumcarbonat, bis ein bleibender Niederschlag entsteht, den man mit wenig Salzsäure löst. Hierauf wird Natriumjodat im Ueberschusse zugefügt und ungefähr eine Viertelstunde erhitzt. Nach dem Absitzen des Niederschlages kann man sofort abfiltrieren, während Davis vorschreibt, dass man erst nach 12 Stunden abfiltrieren soll. Der Niederschlag wird in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak gefällt, geglüht und gewogen. Im Filtrat wird das Aluminium wie bekannt bestimmt.

Angewandt:	I.	II.	III.
Zirkonaluminium	0,0858 gr	0,1025 gr	0,1049 gr
Gefunden ZrO_2	0,0837 gr	0,1002 gr	0,1024 gr
Zr in %	72,17	72,32	72,22
Gefunden Al_2O_3	0,0447 gr	0,0532 gr	0,0548 gr
Al in %	27,58	27,47	27,65

Diese Trennungsmethode erwies sich als die genaueste; darnach wurde auch das geschmolzene Zirkonaluminium analysiert.

2. Die Methode nach Bailey[1]) liefert sehr schlechte Resultate. Mit dem Zirkonium fällt nämlich eine nicht unwesentliche Menge Aluminium als Hydroxyd mit. Das Aluminium konnte ich im geglühten Zirkonoxyd mit Kobaltnitrat nachweisen.

Die Lösung der Sulfate von Zirkonium und Aluminium versetzte ich in der Kälte mit frisch destilliertem 30%igen Perhydrol, erhielt aber keinen Niederschlag. Erst auf Zusatz von einigen Tropfen Natriumacetat wurde das Zir-

[1]) Ch. C. Bl. 1902. II. 1343 u. Journ. chem. Soc. London (1886) 149.

konium gefällt. Im Filtrat bestimmte ich das Aluminium als Al_2O_3 wie oben:

Angewandt:	I.	II.	III.
Zirkonaluminium	0,1051 gr	0,1109 gr	0,0977 gr
Gefunden ZrO_2	0,1112 gr	0,1200 gr	0,1004 gr
Zr in %	78,27	80,05	76,02
Gefunden Al_2O_3	0,0399 gr	0,0356 gr	0,0387 gr
Al in %	20,09	16,90	20,48

Aus dem fein pulverisierten Zirkonaluminium fertigte ich Stifte an, nach dem schon oben beschriebenen Verfahren. Diese Stifte leiten den Strom sehr gut, besitzen ferner die angenehme Eigenschaft, sich leicht fritten zu lassen; bei dieser Operation oxydierten sich die Stifte zwar oberflächlich in geringfügiger Weise, obwohl der Druck im Vakuumofen nur 8 bis 10 mm betrug. Die Oxydschicht konnte sehr leicht entfernt werden. Die Stifte zeigten eine wesentlich grössere Härte als im ungefritteten Zustande. Die präparierten Stifte wurden nun ohne weiteres in einem kleinen Vakuumofen unter Zuströmen von Wasserstoff dem elektrischen Flammenbogen ausgesetzt. Die Beschreibung dieses kleineren Apparates ist in der Arbeit des Herrn Anton Stimmelmayr[1]) niedergelegt.

Die Elektroden des Apparates waren in horizontaler Richtung beweglich. Bei einer Stromstärke von 40—45 Amp. und 20—25 Volt schmolzen die Elektrodenenden und nach einiger Zeit tropfte geschmolzenes Metall ab. Die Tropfen zeigten tombakähnliches Aussehen, waren durchaus kompakt, ohne jegliche Hohlräume. Es gelang mir auf diese Weise, 2 bis 3 gr des geschmolzenen Metalls aus Zirkonaluminium darzustellen. Beim Zertrümmern desselben im Diamantmörser trat manchmal ein kurzes Aufleuchten auf.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichts des geschmolzenen Produktes ergab folgende Werte:

[1]) Stimmelmayr: Diss. München, Techn. Hochschule.

	I.	II.	III.
Pyknometer leer	10,8750 gr	10,8750 gr	10,8753 gr
Pyknometer + Metall	11,9173 gr	11,8144 gr	11,7276 gr
Metall	1,0423 gr	0,9394 gr	0,8523 gr
Pyknometer + Metall + Wasser	21,7418 gr	21,6576 gr	21,5853 gr
Volumen des Pyknometers	10,0224 cm^3	10,0224 cm^3	10,0224 cm^3
Gewicht des verdrängten Wassers	0,1842 gr	0,1655 gr	0,1513 gr
Temperatur	18,2°	18,2°	18,0°
Hieraus: Spezifisches Gewicht (bezogen auf den luftleeren Raum)	d = 5,6596	= 5,6767	= 5,6338

Mittel: 5,6567.

Von den physikalischen Eigenschaften sei noch die Härte erwähnt. Die scharfen Kanten des Metalls ritzen mit Leichtigkeit Feldspat, während Quarz nicht mehr geritzt wird. Die Härte ist demnach 6,5. Es zeigt ferner krystallinischen Bruch.

Gegen chemische Agentien ist das pulverisierte Metall ebenso beständig wie das ungeschmolzene. Nur von Flusssäure wird es vollständig aufgelöst.

Die Analyse, die nach dem J. Thomas Davis'schen Verfahren ausgeführt wurde, ergab folgende Resultate:

Angewandt:	I.	II.	III.
Metall	0,0811 gr	0,0545 gr	0,0993 gr
Gefunden ZrO_2	0,1000 gr	0,0673 gr	0,1224 gr
Zr in %	91,22	91,35	91,19
Gefunden Al_2O_3	0,0130 gr	0,0088 gr	0,0158 gr
Al in %	8,48	8,54	8,42

Das Metall ist demnach nicht vollständig rein. Es lässt sich jedenfalls durch wiederholtes oder andauerndes Schmelzen aus Zirkonaluminium ganz reines aluminiumfreies Zirkonmetall herstellen.

Wie schon erwähnt, erhielt ich nur etliche Gramm geschmolzenes Material; um physikalische Konstanten bestimmen zu können, sind aber erheblich grössere Mengen davon nötig. Ich beabsichtigte daher, weitere Mengen von Kaliumzirkonfluorid auf Zirkonaluminium zu verarbeiten. Dieses Vorhaben gab ich indessen auf, als mir bekannt wurde, dass Biermann's Metallindustrie in Hannover ein relativ reines pulverförmiges Zirkonium in den Handel bringt. Solches von Biermann bezogenes Metall zeigt einen durchdringenden an organische Substanz erinnernden Geruch, welcher jedenfalls durch die Anwesenheit von Alkohol, der als Schutzmittel gegen Oxydation zugegeben wird, verursacht wird. Unter grossen Schwierigkeiten war es mir möglich, die organischen Beimengungen zu entfernen. Selbst nach tagelangem Extrahieren des Pulvers in absolutem Alkohol und Aether machte sich der Geruch nach organischer Substanz noch bemerkbar. Das auf diese Weise gereinigte Metall konnte nun in Stiftenform gepresst werden, die aber leider beim Fritten in Stücke zersprangen. Nachdem aber die Stifte zuvor im Wasserstoffstrom ca. 2 Stunden auf die mit einem Verbrennungsofen erreichbare Temperatur erhitzt worden waren, konnten sie zum Fritten verwendet werden. Der Wasserstoff war aufs sorgfältigste gereinigt worden. Er musste vollständig frei von Sauerstoff sein, denn schon die geringste Menge dieses Gases führte eine Oxydation der Stifte herbei. In einer Quarzröhre, die sich recht gut bewährte, konnten bequem 2 bis 3 Stifte nach dem oben angegebenen Verfahren erhitzt werden.

Mit den gefritteten Stiften wurden nun im Vakuumofen die nachfolgenden Versuche ausgeführt; zunächst soll an Hand beiliegender Tafeln I und II über die Konstruktion des Ofens berichtet werden.

Konstruktion des Vakuumofens.

Der Ofen besteht aus einem geräumigen Gefäss aus Kupferblech, welches die Form eines stehenden Cylinders mit beiderseits aufgesetzten Kegeln hat. Die Spitzen dieser

Kegel sind etwas abgestumpft und zum Einführen von Elektroden eingerichtet. Das Metallgefäss ist von einem zweiten grösseren von derselben Form umgeben; der Hohlraum wird von Wasser zur Kühlung des ganzen Systems durchflossen.

Die Elektroden sind in senkrechter Richtung beweglich und zu diesem Zwecke an ihren beiden Enden mit einem Zahngestänge versehen, das in ein Zahnrad mit Handscheibe eingreift. Durch Drehen der Zahnräder können die Elektroden, welche in Stoffbüchsen gedichtet sind, einander genähert oder von einander entfernt werden.

Die Elektroden sind an ihrem einen Ende mit Gewinden versehen, auf welche die Klemmvorrichtung zur Befestigung von Stiften des gepressten Zirkoniumpulvers geschraubt werden können. Da zu erwarten war, dass die Elektrodenenden beim Schmelzprozess sehr heiss werden würden, musste für eine gute Kühlung Sorge getragen werden; man erreichte dies dadurch, dass man die Elektrodenhalter mit kaltem Wasser durchströmen liess, welches durch eine dünne Kupferröhre in das Innere des Elektrodenraumes eingeführt wurde, so dass die Elektrodenwandungen eine starke Kühlung erfuhren.

Der ganze Apparat war auf einem Holzgestell aufmontiert, das auf der Rückseite durch eine starke Eisenschiene festgehalten wurde.

Als positive Elektrode diente die obere Elektrode samt dem Kupferkessel, an welchem das positive Kabel direkt angeschlossen war. Die untere Elektrode musste daher vom Kupferkessel isoliert sein. Dies wurde dadurch erreicht, dass die Messingplatte, durch welche die untere Elektrode hindurchgeführt wurde, mittels Stoffgummi vom Apparate isoliert war. Die Schrauben, welche diese Platten befestigten, waren mit Hartgummiisolationen versehen.

Zur Erzeugung des Lichtbogens stand Gleichstrom zur Verfügung, welcher aus einer Akkumulatorenbatterie von 888 Amp.-Stunden Kapazität bei 65 Volt entnommen wurde. Da im hiesigen Laboratorium die Stromentnahme

nach einem Dreileitersystem von 2 mal 65 Volt erfolgt, so war es notwendig, den Aussenpol mit Wasser zu kühlen, welches aus einem isoliert aufgestellten Gefässe entnommen wurde. Der Ofen konnte durch eine elektrisch angetriebene Luftpumpe evakuiert werden.

Als Vorschaltwiderstand zur Regulierung der Stromstärken diente ein Wasserwiderstand, wie er von F. Haber und R. Geipert[1]) beschrieben ist.

Der Wasserstoff, der in einem Kipp'schen Apparat entwickelt wurde und zur Trocknung 2 Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure passierte, gelangte durch die aus der beigegebenen Zeichnung ersichtliche Oeffnung in das Innere des Ofens. Die Wasserstoffzufuhr wurde durch einen Quetschhahn reguliert Es erwies sich als sehr vorteilhaft, den Apparat zuerst zu evakuieren und hierauf den Wasserstoff zuströmen zu lassen, bis der Ofenraum damit angefüllt war. Alsdann beginnt man unter Zuströmenlassen von Wasserstoff das Evakuieren von neuem und setzt dasselbe so lange fort, bis im Innern des Apparates ein Druck von 10—11 mm, der durch ein abgekürztes Quecksilbermanometer angezeigt wird, errreicht ist. Nach Erreichung dieses Vakuums wurde zwischen den Stiften ein Lichtbogen erzeugt. Es zeigte sich, dass der obere Stift, welcher den positiven Pol darstellte, schmolz, während der untere, als negativer Pol, höchstens zum Rotglühen kam. Unter Einhaltung des richtigen Elektrodenabstandes, ungefähr 2 bis 3 mm, schmolz das Metall Tropfen um Tropfen auf die untere Elektrode ab, Stalagmiten bildend, die mitunter bei einem Durchmesser von 3 bis 4 mm eine Länge von 2 bis 3 cm erreichten.

Bevor ich das Zirkon im Vakuum schmolz, führte ich einen Schmelzversuch bei gewöhnlichem Drucke im Wasserstoffstrom aus. Der Wasserstoff wurde in einem grösseren Apparate dargestellt und durch eine Serie von Waschflaschen gereinigt, bis die gasanalytische Untersuchung keinerlei Verunreinigung mehr erkennen liess, dann wurde

[1]) Ztschr. f. Elektrochemie 1903. 4.

er getrocknet und über erhitzte Kupferspiralen und Kupferdrehspähne und dann in den Schmelzapparat geleitet, in dem der Lichtbogen erzeugt wurde.

Derselbe war äusserst unruhig und riss öfters ab. Das Metall schmolz zwar, wurde aber in kleine Kügelchen in das Innere des Apparates geschleudert. Es war unmöglich, das Metall zum Abtropfen zu bringen und nennenswerte Mengen darzustellen, da es ausserordentlich schwer war, die Luft aus dem Apparat vollständig durch Wasserstoff zu verdrängen. Nach diesen resultatlos verlaufenen Versuchen ging ich zu solchen im Vakuum über, die ganz befriedigend ausfielen.

Das Metall schmolz unter lebhafter Lichtentwicklung, so dass man sich die Augen mit sehr dunklen Gläsern schützen musste. Der Flammenbogen brannte ruhig, die aufgewandte Stromstärke schwankte zwischen 60 und 70 Amp. bei 20 bis 25 Volt.

Es gelang mir im ganzen 45 gr geschmolzenes Zirkonium darzustellen. Nachdem ich eine ausreichende Menge geschmolzenes Material erhalten hatte, führte ich noch einige Schmelzversuche im Stickstoff- und im Ammoniakstrom aus.

Schmelzversuche in einer Stickstoffatmosphäre.

Der aus einer Bombe entnommene Stickstoff wurde zur Reinigung von beigemengtem Sauerstoff über glühende Kupfer- und Eisenspiralen und dann in den Schmelzapparat geleitet, der mit 2 Sicherheitsflaschen versehen war. Ich versuchte zunächst, das Zirkonium bei gewöhnlichem Drucke zu schmelzen. Der erzeugte Lichtbogen verbreitete ein weniger intensives Licht als im Wasserstoffstrom. Der Schmelzprozess verlief äusserst träge. Das Metall tropfte sehr langsam ab und bildete ebenfalls Stalagmiten, die aber in diesem Falle einen weit geringeren Durchmesser aufwiesen und nur eine Höhe von 1 bis 2 cm erreichten.

Die Stromstärke betrug 60 bis 80 Amp. bei 25 Volt.

Es musste eine höhere Stromstärke angewendet werden als bei den Schmelzversuchen im Wasserstoffstrom.

Das geschmolzene Metall besitzt oberflächlich ein viel dunkleres Aussehen als das im Wasserstoffstrom gewonnene. Ausserdem weist es im Innern viel mehr Hohlräume auf. Die qualitative Analyse ergab, dass kein Stickstoff aufgenommen wurde.

Die Analyse des geschmolzenen Produktes ergab folgende Zahlen:

Angewandt:	I.	II.	III.
Zirkonmetall	0,0422 gr	0,0853 gr	0,0831 gr
Gefunden ZrO_2	0,0570 gr	0,1158 gr	0,1122 gr
Hieraus berechnet Zr in %	99,76	100,42	99,89

Ein Versuch, das Zirkonium im Stickstoffvakuum zu schmelzen, lieferte dieselben Resultate.

Wie bei den Versuchen im Wasserstoffstrom, so trat bei genanntem Versuche ein grauer Beschlag beim Schmelzprozesse auf, der sich hauptsächlich an den Elektroden absetzte und aus Zirkondioxyd bestand.

Schmelzversuche in einer Ammoniakatmosphäre.

Das verwandte Ammoniak wurde ebenfalls einer Bombe entnommen und direkt in den Apparat geleitet. Der erzeugte Flammenbogen war von einem gelben Saume umhüllt. Es trat wiederum der charakteristische Beschlag von Zirkondioxyd an den Elektroden auf. Das Metall tropfte wie im vorhergehenden Versuche langsam ab unter Bildung von unregelmässig geformten Stücken.

Die Stromstärke betrug bei diesen Versuchen eigentümlicherweise über 120 Amp. bei 10 bis 12 Volt.

Das geschmolzene Material war mit einer grauen bis dunklen Schicht überzogen, die mit einer Feile leicht entfernt werden konnte. Es erwies sich als vollständig frei von Stickstoff, was durch die qualitative Analyse festgestellt wurde.

Die Analyse des geschmolzenen Produktes lieferte folgende Zahlen:

Angewandt:	I.	II.	III.
Zirkonmetall	0,0731 gr	0,0755 gr	0,1140 gr
Gefunden ZrO_2	0,0985 gr	0,1018 gr	0,1538 gr
Hieraus berechnet Zr in %	99,69	99,75	99,81

Bei diesen hohen Temperaturen scheint Zirkonium mit Stickstoff oder Wasserstoff nicht zu reagieren.

Physikalische Eigenschaften.

Das geschmolzene Zirkonium ist oberflächlich etwas angelaufen; zertrümmerte Stücke weisen lebhaften Metallglanz auf, der selbst durch langes Liegen in der Laboratoriumsluft nicht verändert wird. Grössere Metallstücke zeigen messing- bis tombakfarbige Anlauffarben, beim Erhitzen in Thermostaten werden sie mitunter auch blau. Die Farbe auf der Bruchfläche ist weiss, ähnlich wie Gusseisen. Die Härte liegt zwischen 7 und 8, Quarz wird noch geritzt, während dies bei Topas nicht der Fall ist. Dieselbe wurde nach der allbekannten Methode mit der Härteskala von Mohs ermittelt. Zirkonmetall hat also eine wesentlich geringere Härte als Moissan angibt, dessen Metall Rubin ritzte. Die grosse Härte dieses Metalls ist auf Carbid zurückzuführen, welches fast die Härte des Diamanten erreicht.

Das Metall ist ferner sehr spröde. Im Diamatmörser lässt es sich durch einen leichten Schlag sehr leicht in Stücke zertrümmern. Hiebei tritt immer ein kurzes Aufleuchten auf.

Spezifisches Gewicht.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichts wurde an zwei verschiedenen Metallstücken ausgeführt und ergab:

	I.	II.
Pyknometer leer	10,8764 gr	10,8764 gr
Pyknometer + Metall	11,9808 gr	11,9807 gr
Metall	1,1044 gr	1,1043 gr
Pyknometer+Metall+Wasser	21,8055 gr	21,8056 gr
Volumen des Pyknometers	10,0224 cm^3	10,0224 cm^3
Gewicht des verdrängten Wassers	0,1805 gr	0,1803 gr
Temperatur	20,5°	20,5°
Hieraus: Spezifisches Gewicht des Zirkoniums (bezogen auf den luftleeren Raum)	d = 6,1196	d = 6,1257

Mittel: 6,1226.

Beim Zertrümmern der zu diesen Bestimmungen verwandten Metallstücke zeigte sich, dass dieselben bisweilen im Innern einige kleine Bläschen hatten. Deshalb pulverisierte ich das Material und führte noch zwei weitere Bestimmungen aus. Die nachfolgenden Werte sind jedenfalls die zuverlässigeren.

	I.	II.
Pyknometer leer	10,8750 gr	10,8750 gr
Pyknometer + Metall	12,1134 gr	12,0904 gr
Metall	1,2384 gr	1,2154 gr
Pyknometer+Metall+Wasser	21,9286 gr	21,9092 gr
Volumen des Pyknometers	10,0224 cm^3	10,0224 cm^3
Gewicht des verdrängten Wassers	0,1935 gr	0,1900 gr
Temperatur	18,1°	18,1°
Hieraus: Spezifisches Gewicht des Zirkoniums (bezogen auf den luftleeren Raum)	d = 6,4014	d = 6,3994

Mittel: 6,4004.

Das ungeschmolzene Biermann'sche Metall lieferte für das spezifische Gewicht folgende Zahlen:

	I.	II.	III.
Pyknometer leer	10,8762 gr	10,8750 gr	10,8750 gr
Pyknometer + Metall	11,5458 gr	11,5858 gr	11,6536 gr
Metall	0,6696 gr	0,7108 gr	0,7786 gr
Pyknometer + Metall + Wasser	21,4189 gr	21,4674 gr	21,5120 gr
Volumen des Pyknometers	10,0224 cm^3	10,0224 cm^3	10,0224 cm^3
Gewicht des verdrängten Wassers	0,1300 gr	0,1372 gr	0,1506 gr
Temperatur	21°	18°	18°
Hieraus: Spezifisches Gewicht des Zirkoniums (bezogen auf den luftleeren Raum)	d = 5,1515	d = 5,1814	d = 5,1706

Wenn man die gefundenen Werte für das geschmolzene Metall mit denen früherer Autoren vergleicht, so ergibt sich, dass sie bedeutend höher sind, als die von Troost[1]) und Moissan[2]) angegebenen.

Troost fand für aluminiumhaltiges Metall d = 4,15, und Moissan erhielt für sein carbidhaltiges Metall d = 4,25. Das spezifische Gewicht von Zirkonium ist nach Meyer[3]) zu 4,08 angegeben. E. Wedekind[4]) fand, dass das nach dem Berzelius'schen Verfahren dargestellte und in dem elektrischen Vakuumofen von Siemens & Halske mehrmals umgeschmolzene Metall Werte für das spezifische Gewicht ergab, die fast um 2½ Einheiten höher waren als Moissan, bezw. Troost für das Carbid- bezw. Aluminiumhaltige Element angaben. Das Atomvolumen des Zirkoniums liegt nach E. Wedekind mit einem ungefähren Mittelwert von 14,5 zwischen dem Atomanalogen (Germanium und Zinn bezw. Titan und Cer). Nach einer weiteren

[1]) C. r. 61, 109; Jahr. Ber. 1865. 182.
[2]) C. r. 116, 1222—24; Ch. C. Bl. 93, II. 91.
[3]) Ztschrft. f. physikal. Chemie. 37.
[4]) Chemiker Ztg. Jahrg. 1908. 259.

Untersuchung von E. Wedekind und S. J. Lewis[1]) ergab sich für ein Muster, das 95,5% Zr und 4,14% O enthielt, das Atomvolumen zu 14.

Aus dem von mir gefundenen spezifischen Gewicht des regulinischen Zirkoniums ergibt sich das Atomvolumen zu 14,2.

Dieser Wert ist natürlich beträchtlich niedriger als der, welchen man früher aus den wesentlich kleineren spezifischen Gewichten errechnete. Trägt man den neuen Wert in die Kurve der Atomvolumina ein, so erhält dieselbe einen regelmässigeren Verlauf als dies bis jetzt der Fall war.

Bestimmung der spezifischen Wärme.

Zur Bestimmung der spezifischen Wärme standen mir ca. 15 gr zur Verfügung. Ich führte dieselbe in einem 4wandigen Dewar'schen Gefässe aus, welches die Form eines Reagenzglases hatte. Bei Anwendung von 100 gr Wasser konnte eine Temperaturerhöhung bis zu 1,5° erwartet werden Das Dewar'sche Gefäss war mit Asbestpappe umwickelt und mit Wolle in ein grosses Kalorimetergefäss eingebaut. Das Rühren wurde mit Hilfe eines Motors ausgeführt und das Ablesen der Temperatur bei allen Versuchen aus einer Entfernung von 3 Meter mittelst eines Fernrohrs vorgenommen, welches gestattete, die Hundertelgrade abzulesen und Tausendstel zu schätzen. Die Metallstücke des regulinischen Zirkons erhitzte ich einige Zeit in strömendem Wasserdampf in einem hiezu geeigneten kleinen Apparate und warf sie rasch in das Kalorimetergefäss, das mit einigen Glasperlen gefüllt war, um beim Auffallen des Zirkoniumstückes eine Zertrümmerung des Gefässes zu vermeiden. Die Bestimmung des Wasserwertes des Kalorimetergefässes wurde mit chemisch reinem mehrfach geschmolzenem Silber ausgeführt. Das Kalorimeter enthielt, wie bei obigen Versuchen 100 gr Wasser. Aus einer Reihe

[1]) Chemiker Ztg. Jahrgang 1908. Rep. 735.

von genau durchgeführten Versuchen wurde der Wasserwert des Kalorimetergefässes zu 8,00 cal. gefunden. Die Temperatur des siedenden Wassers wurde aus dem jeweilig herrschenden Barometerstand nach den Tabellen von Börnstein und Landolt ermittelt. Die angewandte Wassermenge betrug bei allen Versuchen 100 gr.

Vier durchgeführte Versuche ergaben folgende sehr gut übereinstimmende Werte:

Spezifische Wärme des geschmolzenen Zirkoniums.

	I.	II.	III.	IV.
Zirkonium angewandt	10,6399 gr	15,6958 gr	12,5394 gr	11,4228 gr
Anfangstemperatur	18,830°	18,470°	19,230°	18,280°
Korrig. Endtemperatur	19,456°	19,388°	19,967°	18,951°
Temperaturdifferenz	0,626°	0,918°	0,737°	0,671°
Siedepunk d. Wassers	98,546°	98,567°	98,584°	98,661°
Wasserwert d. Gefässes	8 cal	8 cal	8 cal	8 cal
Spezifische Wärme	0,0806	0,0801	0,0810	0,0799

Mittelwert: 0,0804.

Unter Berücksichtigung des Wasserwertes berechnet sich aus den angeführten Resultaten ein Mittelwert von 0,0804, der bedeutend höher als der theoretische Wert für die Atomwärme ausfällt.

Aus dem von mir gefundenen Werte berechnet sich die Atomwärme des regulinischen Zirkons zu 7,3164, wie er in gleicher Höhe von keinem andern Element bis jetzt festgestellt wurde. Das regulinische Zirkonium folgt also wie das ihm nahe verwandte Silicium dem Dulong-Petit'schen Gesetz höchst ungenau.

Mixter und Danna[1]) fanden die spezifische Wärme eines aluminium- und siliciumhaltigen Präparates zu 0,0660. E. Wedekind[2]) bestimmte die spezifische Wärme von verschiedenen Zirkoniumsorten mit dem Bunsen'schen Eiskalorimeter. Unter Berücksichtigung der spezifischen Wärme der quantitativ bestimmten Verunreinigungen ergab sich

[1]) Ann. 169. 388.

[2]) Chemiker Ztg. Jahrgang 1908. 429.

für ein 91,4%iges Material der Wert 0,06725, woraus sich die Atomwärme des Zirkoniums zu 6,1 berechnet. Nach einer neuen Angabe fanden E. Wedekind und S. J. Lewis[1]) für ein Muster von 95,55% Zirkon und 4,14% O für das Atomvolumen den Wert 14, für die Atomwärme 6,078 und 6,753.

Chemische Eigenschaften.

1. Verhalten gegen Sauerstoff.

Zirkonium in kompakten Stücken muss vor dem Gebläse stark erhitzt werden, bis es in kleinere Stücke zerfällt und unter Aufleuchen zu einem weissen Pulver verbrennt. Wird pulverisiertes Zirkonium von der Luft oder im Sauerstoffstrom erhitzt, so tritt schon bei etwa beginnender Rotglut ein momentanes Aufleuchten und Verglühen ein. Im Sauerstoff verbrennt das Zirkonium unter starker Lichtentwicklung, so dass die Augen geblendet werden.

Die Sauerstoffaufnahme findet in kurzer Zeit statt. Es gelingt selbst bei längerem Erhitzen auf höhere Temperatur im Sauerstoff nicht, das Zirkonium vollständig in Zirkondioxyd überzuführen.

Verbrennung im Porzellanschiffchen:

Zirkonium: 0,1090 gr

1 Stde im Sauerstoff geglüht, 0,0279 gr Sauerstoffaufnahme
2 Stden „ „ „ konstant
6 „ „ „ „ „

entsprechend: 25,59% (bezogen auf Metall).
Theoretisch: 35,16%.

Die gleiche Sauerstoffaufnahme erhielt ich auch als ich das Zirkonmetall in einem Porzellantiegel auf dem Bunsenbrenner längere Zeit erhitzte.

Daraus ergibt sich, dass das Zirkonium beim Verbrennen an der Luft nur teilweise in Zirkondioxyd über-

[1]) Chemiker Ztg. Jahrgang 1908. 735.

geht und dass wahrscheinlich ein Gemenge dieses normalen Oxydes mit einer niederigeren Oxydationsstufe vorliegt. Wir werden auf diese Erscheinung bei der Untersuchung des Zirkonwasserstoffs nochmals zu sprechen kommen.

2. Verhalten gegen Chlor.

Das Chlor wurde aus Kaliumpermanganat und Salzsäure entwickelt. Um es vollständig vom Sauerstoff zu befreien, leitete ich es über vorgeschaltete nur schwach geglühte Zirkonproben, die ich von dem gepressten Material als Abfälle erhalten hatte, und dann über das im Schiffchen befindliche pulverisierte Zirkonium.

Angewandt: 0,1034 gr Zirkonium.

Nach 2stündigem Erhitzen in einem Verbrennungsofen sublimierte das Zirkontetrachlorid in schönen Krystallen. Ich erhitzte im Ganzen 5 Stunden, ohne dass es mir gelang, das Zirkonium im Chlorstrom vollständig zu verflüchtigen. Das Schiffchen enthielt noch eine geringe Menge Zirkonoxyd, die ich mit Kohle mischte und weitere 4 Stunden im Chlorstrom erhitzte, wobei sich dann das Gemisch bis auf einen Rückstand von 0,0057 gr verflüchtigte.

Flüssiges Brom und Joddämpfe sind ohne sichtbare Einwirkung. Bei der Behandlung des Zirkoniums mit Joddämpfen beim Erhitzen trat eine sofortige Oxydation des Zirkoniums ein, ohne dass das Jod auf Zirkonium reagierte. Gegen die übrigen chemischen Agentien zeigte das pulverförmige Metall analoge Eigenschaften wie das ungeschmolzene.

Bestimmung der Verbrennungswärme.

Die Bestimmung wurde mit Hilfe der Kröcker'schen Bombe ausgeführt, nach dem von Muthmann und Weiss[1]) beschriebenen Verfahren. Das geschmolzene Metall scheint mit grosser Heftigkeit zu verbrennen und unter bedeutender Wärmekonzentration, denn am Boden des Chamotte-

[1]) Ann. 331/37.

schälchens sammelte sich das Reaktionsprodukt in geschmolzenem Zustande an.

Die bei diesen Versuchen ermittelten Zahlenwerte sind aus der folgenden Tabelle zu entnehmen:

Verbrennungswärme des geschmolzenen Zirkoniums.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Zirkoniummetall	0,4958 gr	0,5467 gr	0,3451 gr	0,6130 gr	0,8276 gr
Anfangstemperatur	17,820°	17,675°	17,060°	17,140°	17,275°
Korrig. Endtemp.	18,180°	18,070°	17,315°	17,580°	18,850°
Temperaturdifferenz	0,360°	0,395°	0,255°	0,440°	0,575°
Wasserwert d. Kal. Wassers	2400 gr	2400 gr	2400 gr	2400 gr	2400 gr
Wasserwert des Kalorimeters	413,8 gr	413,8 gr	413,8 gr	413,8 gr	413,8 gr
Gesamt-Wasserwert	2813,8 gr	2813,8 gr	2813,8 gr	2813,8 gr	2813,8 gr
Wärmeentwicklung	1016,72cal	1115,56cal	720,17cal	1242,65cal	1667,54cal
Ab Wärme a. d. Eisendraht	44,48 cal	44,48 cal	44,48 cal	44,48 cal	44,48 cal
Wärme a. Zirkonium	972,24cal	1071,08cal	675,69cal	1198,17cal	1623,06cal
Verbrennungswärme d. Zirkoniums	1960,8cal	1959,1cal	1958,0cal	1954,6cal	1961,1cal

Mittelwert: 1958,7 cal.

Verbrennungswärme pro 1 Äquivalent:
44,56 Cal.

Das Zirkonium verbrennt bei dem steigenden Druck des Sauerstoffes in der kalorimetrischen Bombe glatt zu Zirkondioxyd, wie aus folgenden Analysen des Verbrennungsproduktes ersichtlich ist.

Das geschmolzene Reaktionsprodukt wurde fein pulverisiert und mit Natriumbisulfat aufgeschlossen. Die Lösung der Schmelze, die nur Spuren von Eisen enthielt, wurde mit Ammoniak gefällt und Zirkon im übrigen in bekannter Weise als Oxyd bestimmt.

	I.	II.
Angewandt ZrO_2:	0,0626 gr Substanz	0,0414 gr
Gefunden ZrO_2	0,0630 gr „	0,0420 gr

Verbrennungswärme des Biermann'schen Zirkoniums.

	I.	II.	III.
Zirkoniummetall	0,2918 gr	0,5552 gr	0,3064 gr
Anfangstemperatur	17,470°	18,420°	19,075°
Korr. Endtemperatur	17,750°	18,930°	19,360°
Temperaturdifferenz	0,280°	0,510°	0,285°
Wasserwert d. Kal. Wassers	2400 gr	2400 gr	2400 gr
Wasserwert d. Kalorimeters	413,8 gr	413,8 gr	413,8 gr
Wärmeentwicklung	790,77 cal	1440,77 cal	805,38 cal
Gesamt-Wasserwert	2813,8 cal	2813,8 cal	2813,8 cal
Ab Wärme a. d. Eisendraht	44,48 cal	44,48 cal	44,48 cal
Wärme aus Zirkonium	746,29 cal	1396,29 cal	760,90 cal
Verbrennungswärme des Zirkoniums	2557,5 cal	2514,9 cal	2483,3 cal

Mittelwert: 2518,56 cal.

Verbrennungswärme pro 1 Äquivalent: 57,29 Cal.

Die Verbrennungswerte dieses Metalls sind demnach höher als jene des geschmolzenen Metalls. Dies ist zum Teil auf den Wasserstoffgehalt (1,6% s. Analysen S. 42), vielleicht zum Teil auf die Beschaffenheit des Metalls zurückzuführen. Das amorphe Metall ist wohl durch den Schmelzprozess krystallin geworden. Die Wände der Bombe und das Chamotteschälchen waren mit einem schwachen Anflug von Oxyd bedeckt.

3. Verhalten gegen Wasserstoff.

Wie schon in der Einleitung zu dieser Abhandlung erwähnt wurde, fand Cl. Winkler[1]), dass bei der Reduktion von Zirkondioxyd mit Magnesiummetall im Wasserstoffstrom sich eine nicht unbeträchtliche Menge des Zirkonwasserstoff von der Formel ZrH_2 bildet. Dasselbe stellte ein sammtschwarzes Pulver dar und entwickelte beim Versetzen mit Salzsäure ein auffallend unangenehm riechendes Gas, das in Silbernitrat geleitet, einen teils dunkelfarbigen, teils graugelben Niederschlag erzeugte.

[1]) l. c.

Einen ganz genau nach der Formel ZrH_2 zusammengesetzten und mit oben genannter Eigenschaft ausgestatteten Körper erhielt ich bei meinen Versuchen, als ich Wasserstoff über pulverisiertes rotglühendes Zirkonium leitete.

Der Wasserstoff wurde aus Zink und Schwefelsäure in einem besonders grossen Apparat hergestellt, dessen einmalige Füllung gestattete, mehrere Wochen lang Gas zu entnehmen. Es wurde durch eine vorgelegte Flasche mit Bleiacetat, 2 Flaschen mit saurem Kaliumpermanganat, 2 Flaschen Silbernitrat, 2 weitere Flaschen mit konzentrierter Schwefelsäure und durch Kupfer- und Eisenspiralen gereinigt, die sich in einem Eisenrohr von 1 m Länge befanden.

Erst nachdem die gasanalytische Untersuchung des Gases keinerlei Verunreinigungen erkennen liess, erhitzte ich das pulverisierte Zirkonium in einem Verbrennungsofen in einer Glasröhre auf Rotglut, um die Einwirkung des Wasserstoffs auf die Substanz verfolgen zu können. An das ganze System waren 2 Sicherheitsflaschen angeschaltet, ausserdem wurden der Substanz in der Verbrennungsröhre noch Kupfer- und Eisenspiralen vorgelegt. Der Wasserstoff reagierte mit dem Zirkonium, ohne jede Feuererscheinung und dieses ging allmählich in ein sammtschwarzes Pulver über. Nach 2 stündigem Erhitzen wurde der Versuch abgebrochen. Es hatte eine Wasserstoffaufnahme stattgefunden, die ich auf qualitativem Wege nachweisen konnte. Erhitzt man nämlich die Substanz in einem trockenen Reagensglase, so findet schon bei mässiger Erwärmung ein Aufleuchten und Verpuffen statt, wobei sich an den kälteren Teilen des Probierglases ein deutlicher Wasserbeschlag ansetzte.

Das Metall hatte sich aber hiebei etwas oxydiert, jedenfalls mischte sich während des Versuches dem Wasserstoff etwas Luft bei, wodurch die Oxydation herbeigeführt wurde. Ich führte daher die folgenden Versuche unter Druck aus und zwar in der Art, dass am Ende des ganzen Versuchsapparates, also hinter den Sicherheitsflaschen, ein Quetsch-

hahn angebracht wurde, durch dessen Regulierung eine Drucksteigerung im Apparate hervorgerufen wurde. Bei Undichtheiten des Apparates ging wohl eine geringe Menge Wasserstoff verloren, aber ein Eintreten von Luft wurde auf diese Weise verhindert. Die Anwendung von Glasröhren musste bei dieser Anordnung bald verlassen werden, da solche in der Hitze dem Drucke nicht standhielten. Selbst die schwerschmelzbarsten Gläser erwiesen sich als völlig unbrauchbar, deshalb wurde eine Röhre aus sogenanntem englischen Quarzglas verwendet. Es zeigte sich indessen auch hier, dass eine geringe Oxydation des Zirkoniummetalls nicht ganz verhindert werden konnte. Eine Uebereinstimmung der Versuche bezüglich der Wasserstoffaufnahme konnte deshalb auch nicht erzielt werden; offenbar ist diese Art von Quarzgläsern nicht vollkommen undurchlässig für Gase. Zu ganz befriedigenden Versuchen gelangte ich schliesslich, als ich das Erhitzen in einer Porzellanröhre von 50 cm Länge und 2 cm Weite unter Vorschaltung von Stücken gepressten Zirkonmetalls vornahm. Diese durften natürlich nur schwach erwärmt werden, wenn sie ihren Zweck — die Entfernung der letzten Spuren von Sauerstoff — vollkommen erfüllen sollten, was sie auch in befriedigender Weise taten.

Man erhielt unter Einhaltung all der beschriebenen Vorsichtsmassregeln folgende Werte:

	I.	II.	III.
Zirkonium angewandt:	0,1000 gr	0,1000 gr	0,1000 gr
Gewichtszunahme			
2 Std.	0,0022 gr	0,0022 gr	0,0022 gr
4 „	konstant	konstant	konstant
6 „	„	„	„

Der Versuch I wurde bei mässiger Rotglut vorgenommen; II und insbesondere III wurden bei wesentlich gesteigerter Temperatur ausgeführt.

Das Aequivalent-Verhältnis von Zirkonium und Wasserstoff berechnet sich aus diesen Versuchen:

$$Zr : H = 1 : 2{,}04.$$

Daraus ist ersichtlich, dass die Wasserstoffaufnahme ziemlich langsam vor sich geht. Das Reaktionsprodukt verändert beim Aufbewahren im Vakuum sein Gewicht nicht.

Um zu ermitteln, ob die oben angegebene Gewichtszunahme auch wirklich auf Bildung von Wasserstoffmetall beruhte, wurde die Substanz im Sauerstoff verbrannt und der Wasserstoff direkt ermittelt.

Angewandt: 0,1022 gr Substanz

Chlorcalciumrohr

\+ Wasser 32,0691

Chlorcalciumrohr 32,0525

0,0166 gr Wasser.

Daraus berechnen sich 0,00184 gr Wasserstoff. Es zeigte sich, dass die Verbrennung im Sauerstoffstrom sehr rasch vor sich ging. Der Zirkonwasserstoff verbrannte mit bläulich, manchmal gelblich gefärbter Flamme unter starker Lichtentwicklung. Das zu niedrige Resultat der Wasserstoffbestimmung ist wohl darauf zurückzuführen, dass bei der heftigen Verbrennung der Wasserstoff nicht vollständig gebunden wurde und teilweise im freien Zustande durch das ganze System hindurchging.

Die Bestimmung des Wasserstoffs wurde nun in der Weise vorgenommen, dass ich die Substanz im Verbrennungsrohr erhitzte, das erhaltene Gasgemenge über Kupferoxyd und einige Stücke platinierten Quarzes und dann durch ein Chlorcalciumrohr schickte. Hinter dieses schaltete ich eine Kapillare mit einer etwa 10 cm langen Schicht von Palladiumasbest und ein weiteres Chlorcalciumrohr an. Am Ende des ganzen Systems befand sich ein Chlorcalciumschutzrohr.

Die Bestimmung ergab folgende Werte:

		I.	II.
Angewandt: Substanz		0,1022 gr	0,1022 gr
Gewichtszunahme			
1. Chlorcalciumrohr:		0,0160 gr	0,0155 gr
2. „		0,0060 gr	0,0055 gr
	Wasser	0,0220 gr	0,0210 gr
Daraus berechnen sich	H_2	0,00244 gr	0,00233 gr H_2

Die Uebereinstimmung der Werte ist also eine recht gute. Es stehen sich die Werte 0,0022 gr Wasserstoff und 0,00244 bezw. 0,00233 gr Wasserstoff gegenüber. Bei der Verbrennung des Zirkonwasserstoffs bildete sich ein weissgrünstichig gefärbtes Oxyd.

Die bei der Verbrennung des Zirkonwasserstoffs erhaltenen Gewichtsmengen dieses Oxydes entsprachen nicht derjenigen Quantität, welche man hätte erwarten sollen, wenn das Zirkoniummetall unter den angegebenen Umständen zu Dioxyd verbrannt wäre. Die Gewichtszunahme bei der Verbrennung entsprachen bei den vorher erwähnten drei Bestimmungen scharf und in voller Uebereinstimmung der einzelnen Versuche untereinander der Bildung von Zirkonsesquioxyd Zr_2O_3. Diese Erscheinung war an sich nicht mehr besonders auffällig, da schon bei Untersuchung der verschiedenen Zirkoniumproben in Sauerstoff sich deutliche Kennzeichen für die Existenz eines solchen Oxydes ergaben. Die quantitative Untersuchung der Verbrennungsprodukte konnte hier eine weitere Entscheidung herbeiführen, in der bei der Ueberführung des Verbrennungsproduktes (Zr_2O_3) in Zirkondioxyd eine Gewichtszunahme um 1 Aequivalent Sauerstoff pro Atom Zirkonium eintreten musste.

Das Verbrennungsprodukt wurde deshalb mit Natriumbisulfat aufgeschlossen, das Zirkon mit Ammoniak gefällt und in üblicher Weise in Oxyd übergeführt. Es ergaben sich dabei folgende Werte:

Angewandt:	I.	II.
	0,0572 gr (Zr_2O_3)	0,0549 gr (Zr_2O_3)
Gefunden:	0,0610 gr (ZrO_2)	0,0584 gr (ZrO_2)
Sauerstoffaufnahme:	0,0038 gr	0,0035 gr

$$\frac{\text{Zirkonium}}{\text{Sauerstoffaufnahme}} = \frac{91}{X}$$

Es ergibt sich dann:

I. $\frac{0{,}04513}{0{,}0038} = \frac{91}{X}$

$X = 7{,}66$

$$\frac{\text{Zirkonium}}{\text{Sauerstoffaufnahme}} = \frac{91}{X}$$

II. $\frac{0{,}04321}{0{,}0035} = \frac{91}{X}$

$X = 7{,}37$

Als Aequivalentverhältnis des Verbrennungsproduktes berechnet sich

I. $Zr : O = 2 : 3{,}022$ II. $Zr : O = 2 : 3{,}077$.

Zur Beurteilung dieser Resultate ist es nötig, zu wissen, dass die Fällung des Zirkons aus Natriumsulfatlösung mit Ammoniak sehr genaue Werte liefert. Das nach dem Glühen erhaltene Oxyd ist bei genügendem Auswaschen des Niederschlages vollständig frei von Natriumsulfat. Auch ein Auskochen des geglühten Oxyds mit verdünnter Salzsäure und Versetzen der Lösung mit Chlorbarium liess Schwefelsäure auch nicht in Spuren nachweisen.

Zudem wurden noch kontrollierende Aufschliessungsversuche mit spektroskopisch reinem Zirkonoxyd in genau derselben Weise angestellt wie bei den oben angeführten Analysen.

Es wurden immer sehr genaue Resultate erhalten und zwar war das Endprodukt nach dem Glühen stets frei von Alkalisulfat und sein Gewicht stimmte vollkommen überein mit dem des verwendeten Ausgangsmaterials.

Angewandt:	I.	II.
	0,1843 gr ZrO_2	0,1345 gr ZrO_2
Gefunden:	0,1845 gr „	0,1348 gr „

Das geringe Plus an Gewicht ist selbstverständlich auf einen nie zu vermeidenden Kieselsäuregehalt zurückzuführen.

Damit dürfte die Existenz des Zirkonsesquioxyds genügend bewiesen sein. Dieses bisher nicht bekannte Oxyd

des Zirkoniums zeigte eine auffällige Beständigkeit; beim Glühen in der Luft geht es nur äusserst langsam und unvollkommen in Zirkondioxyd über. Durch Verbrennung von Zirkonwasserstoff entsteht also bei gewöhnlichem Druck das Sesquioxyd. Verbrennt man das Metall im komprimierten Sauerstoff (25 Atmosphären), dann entsteht Dioxyd (s. Bestimmung der Verbrennungswärme).

Analyse von Zirkonmetall.

Da ich fand, dass die Flusssäure das beste Lösungsmittel für Zirkonium ist, so führte ich eine Anzahl von Analysen unter Zuhilfenahme dieses Lösungsmittels aus. Das fein pulverisierte Metall versetzte ich in einen kleinen Platintiegel mit 5 ccm Wasser und gab sodann einige ccm einer 40%igen Flusssäure hinzu. Dadurch löste sich das Metall sehr rasch und vollständig auf. Dann wurde die Flusssäure durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure entfernt, worauf der Tiegelinhalt in ein Becherglas hinübergespült und Zirkon mit Ammoniak in möglichst geringem Ueberschusse gefällt wurde, sodass die Flüssigkeit nur noch schwach nach Ammoniak roch. Nach dem vollständigen Wegkochen des Ammoniaks wurde filtriert unter Zusatz von weniger Tropfen Ammoniak und nach dem Auswaschen des Niederschlages letzterer am Gebläse scharf geglüht und sodann gewogen.

Von einem bestimmten Augenblick des Auswaschens an ging das Zirkonhydroxyd kolloidal durchs Filter, konnte aber nach Eindampfen des Waschwassers und Fällen mit Ammoniak wieder gewonnen werden. Das geglühte Zirkonoxyd hatte immer einen Stich ins Grüne. Es gelang mir niemals, es vollständig weiss zu erhalten.

Die drei angeführten Analysen lassen erkennen, dass bei Anwendung von grösseren Mengen von Flusssäure die Werte für Zirkonium immer geringer wurden.

Angewandt:	I.	II.	III.
Zirkonmetall	0,1008 gr	0,0813 gr	0,0988 gr
Zusatz von H_2O	5 cm^3	5 cm^3	5 cm^3
„ „ HF (40 %ig)	1 cm^3	2 cm^3	3 cm^3
Gefunden:			
ZrO_2	0,1284 gr	0,0998 gr	0,1200 gr
Hieraus berechnet Zr in %	94,24	90,79	88,78

Hieraus scheint hervorzugehen, dass bei der Behandlung des Zirkoniums mit Flusssäure bezw. bei Abrauchen der damit erhaltenen Lösung eine geringe Verflüchtigung einer Zirkonverbindung wahrscheinlich Zirkontetrafluorid stattfindet.

Die Anwendung konzentrierter Schwefelsäure zum Aufschliessen von Zirkonium ist ebenfalls nicht empfehlenswert. Das Gleiche gilt von Schwefelsäure 2 : 1. Man muss mindestens 1 Tag mit solcher Säure erhitzen und dann gelingt es noch nicht, das Metall vollständig in Lösung zu bringen. Demgemäss waren auch die nach dieser Methode erhaltenen Analysenresultate immer viel zu niedrig.

Angewandt:	I.	II.	III.
Zirkonium	0,0918 gr	0,0807 gr	0,704 gr
Rückstand	0,0019 gr	0,0024 gr	0,0027 gr
„ in %	2,06	2,97	3,83
Gefunden ZrO_2	0,1202 gr	0,1045 gr	0,0905 gr
Berechnet Zr in %	96,87	95,80	95,11

Da das Zirkonium von konzentrierter Schwefelsäure nur sehr langsam aufgelöst wird, so versuchte ich durch Schmelzen mit Natriumbisulfat zu einem günstigeren Resultate zu gelangen. Die Aufschliessung geht sehr rasch von statten und die Schmelze löst sich leicht und rückstandlos in Wasser auf. Aus der heissen Lösung wurde das Zirkonium wie oben angegeben, als Hydroxyd gefällt und als

Oxyd gewogen. Der Niederschlag von Hydroxyd lässt sich gut auswaschen, ohne colloidal in Lösung zu gehen.

Die Analysenwerte fielen nach dieser Methode wieder zu niedrig aus. Es ist mir jedoch nicht möglich, hierfür eine Erklärung zu geben.

Angewandt:	I.	II.	III.
Zirkonmetall	0,0895 gr	0,1410 gr	0,1180 gr
Gefunden ZrO_2	0,1175 gr	0,1868 gr	0,1533 gr
Berechnet Zr in %	97,12	98,01	96,11

Befriedigende Resultate erhielt ich erst dann, als ich das Metall an der Luft in einem Platintiegel so lange glühte, bis es sich vollständig in ein weisses Oxyd verwandelt hatte. Alsdann wurde dasselbe mit Natriumbisulfat aufgeschlossen, eine Operation, die in wenigen Minuten beendet war. Die Schmelze löste sich glatt in Wasser. Das Zirkonium wurde in der oben angegebenen Weise bestimmt. Nach dieser mit Erfolg angewandten Methode wurden sämtliche übrigen Analysen ausgeführt.

Zu erwähnen ist noch, dass bei allen Analysen, bei welchen Natriumbisulfat angewandt wurde, das gewonnene Zirkonoxyd nach dem Glühen mit verdünnter Salzsäure solange ausgekocht wurde, bis keine Spur von Natriumsulfat mehr ausgezogen werden konnte. Wenn man das Hydroxyd jedoch lange genug mit heissem Wasser auskocht und mit heissem Wasser auswäscht, so bereitet es keine Schwierigkeit gleich aufs erstemal ein vollkommen sulfatfreies Oxyd zu erhalten.

Zur Beurteilung der gewonnenen Resultate muss noch die Tatsache herangezogen werden, dass das Zirkonoxyd bei der Fällung mit Ammoniak etwas Kieselsäure mitreisst. Eine Reduzierung oder Entfernung dieses Siliciumdioxydgehaltes aus dem geglühten Zirkonoxyd durch Anwendung von Flusssäure ist nicht wohl angängig, wegen der Löslichkeit in Flusssäure bezw. der Flüchtigkeit der mit Schwefelsäure versetzten Fluoridlösung.

Analyse des geschmolzenen Zirkoniums.

Angewandt:	I.	II.	III.
Zirkonmetall	0,0923 gr	0,0992 gr	0,1070 gr
Gefunden ZrO_2	0,1245 gr	0,1344 gr	0,1444 gr
Hieraus berechnet Zr in %	99,79	100,23	99,84

Analyse von Biermann's Metall.

Angewandt:	I.	II.	III.
Zirkonium	0,0500 gr	0,0500 gr	0,0404 gr
Gefunden ZrO_2	0,0662 gr	0,0660 gr	0,0532 gr
Hieraus Zr in %	97,94	97,65	97,42
Bestimmung des Wasserstoffs:			
Angewandt:			
Zirkonium	0,1455 gr	0,1742 gr	0,1565 gr
Gefunden H_2O	0,0216 gr	0,0251 gr	0,0225 gr
Hieraus H in %	1,65%	1,60%	1,60%

Analyse von Zirkoniummetall von de Haën, Seelze b. Hannover.

Dasselbe erwies sich nach Verbrennung im Sauerstoffstrom als stark kohlenstoffhaltig. Die Bestimmung des Kohlenstoffs durch Elementaranalyse ergab für Kohlenstoff folgende Werte:

Angewandt:	I.	II.
Substanz	0,1000 gr	0,1000 gr
Gefunden CO_2	0,0592 gr	0,0584 gr
Berechnet C in %	16,14	15,92
Angewandt:		
Substanz	0,0504 gr	0,0638 gr
Gefunden ZrO_2	0,0567 gr	0,0721 gr
Berechnet Zr in %	83,23	83,61

Inhalts-Verzeichnis.

Seite

Einleitung . . . . . 1—7

Experimenteller Teil.

Herstellung des Kaliumzirkonfluorids . . . 8

Verarbeitung des Kaliumzirkonfluorids auf amorphes Zirkonmetall durch Reduktion mit metallischem Natrium 9

Darstellung des krystallisierten Zirkoniums . 15

Konstruktion des Vakuumofens 20

Schmelzversuche in einer Stickstoffatmosphäre 23

Schmelzversuche in ein. Ammoniakatmosphäre 24

Physikalische Eigenschaften.

Spezifisches Gewicht 25

Bestimmung der spezifischen Wärme . . . 28

Spezifische Wärme des geschmolzenen Zirkoniums 29

Chemische Eigenschaften.

1. Verhalten gegen Sauerstoff 30

2. Verhalten gegen Chlor. 31

Bestimmung der Verbrennungswärme . . . 31

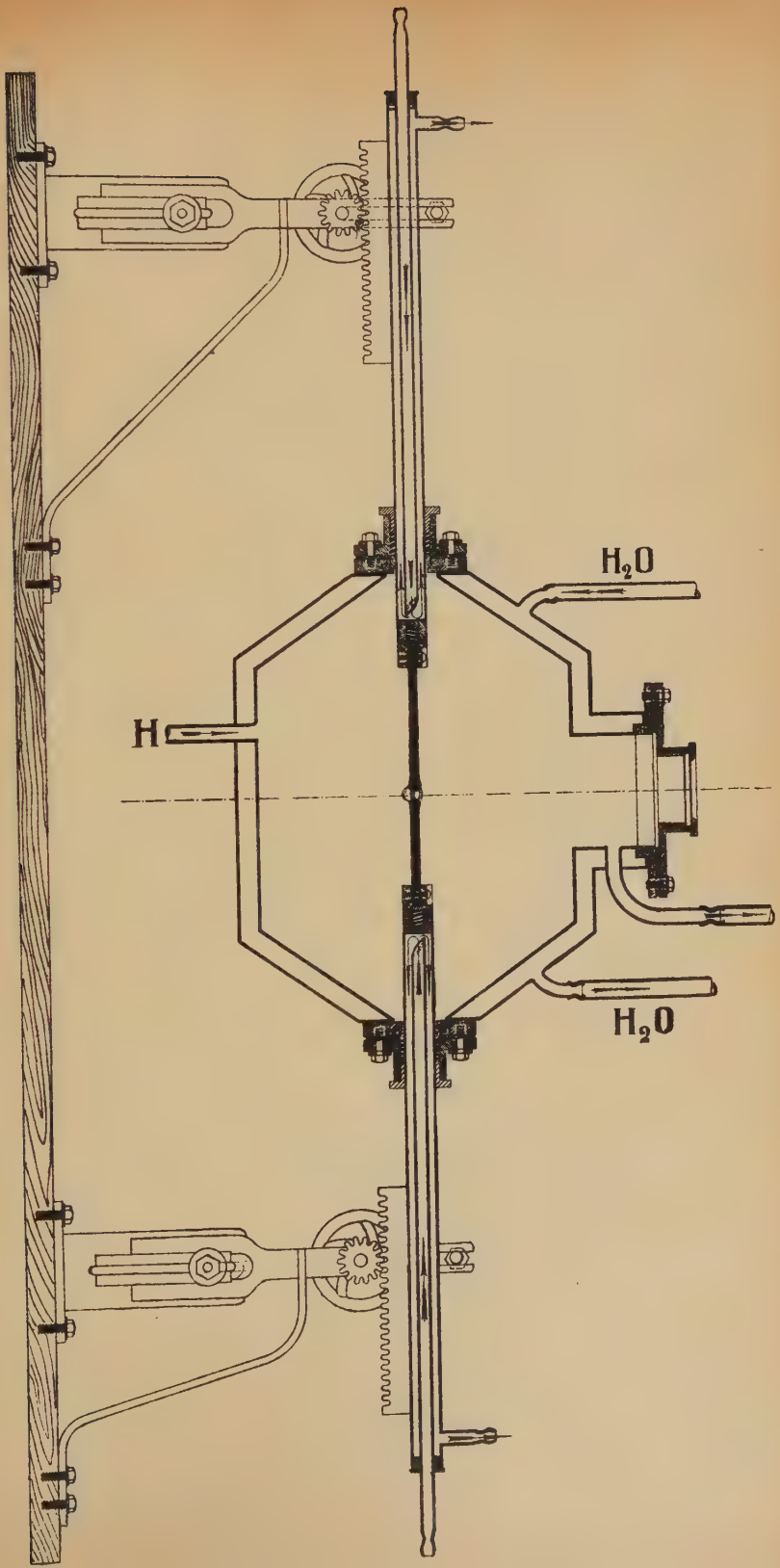
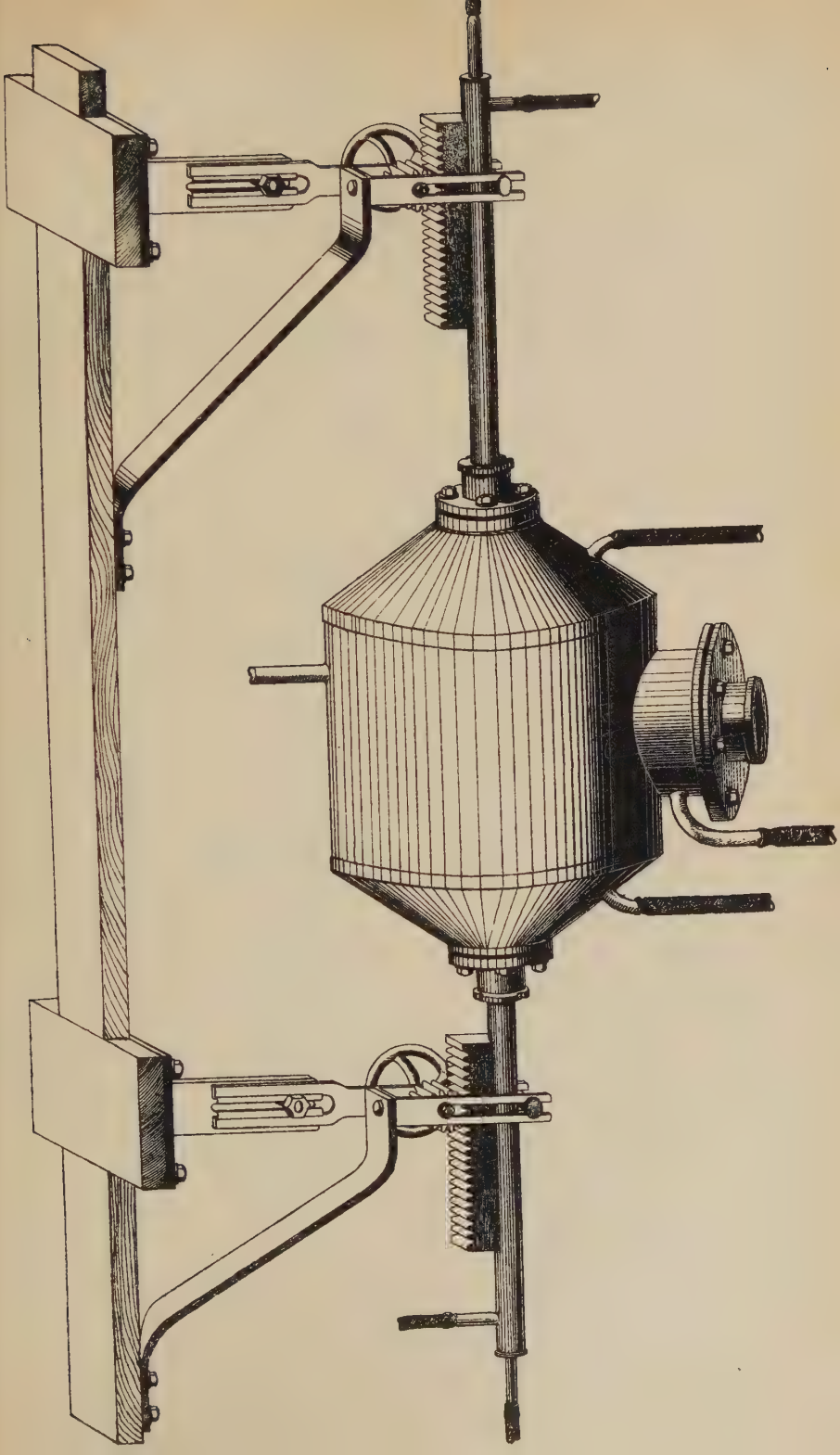
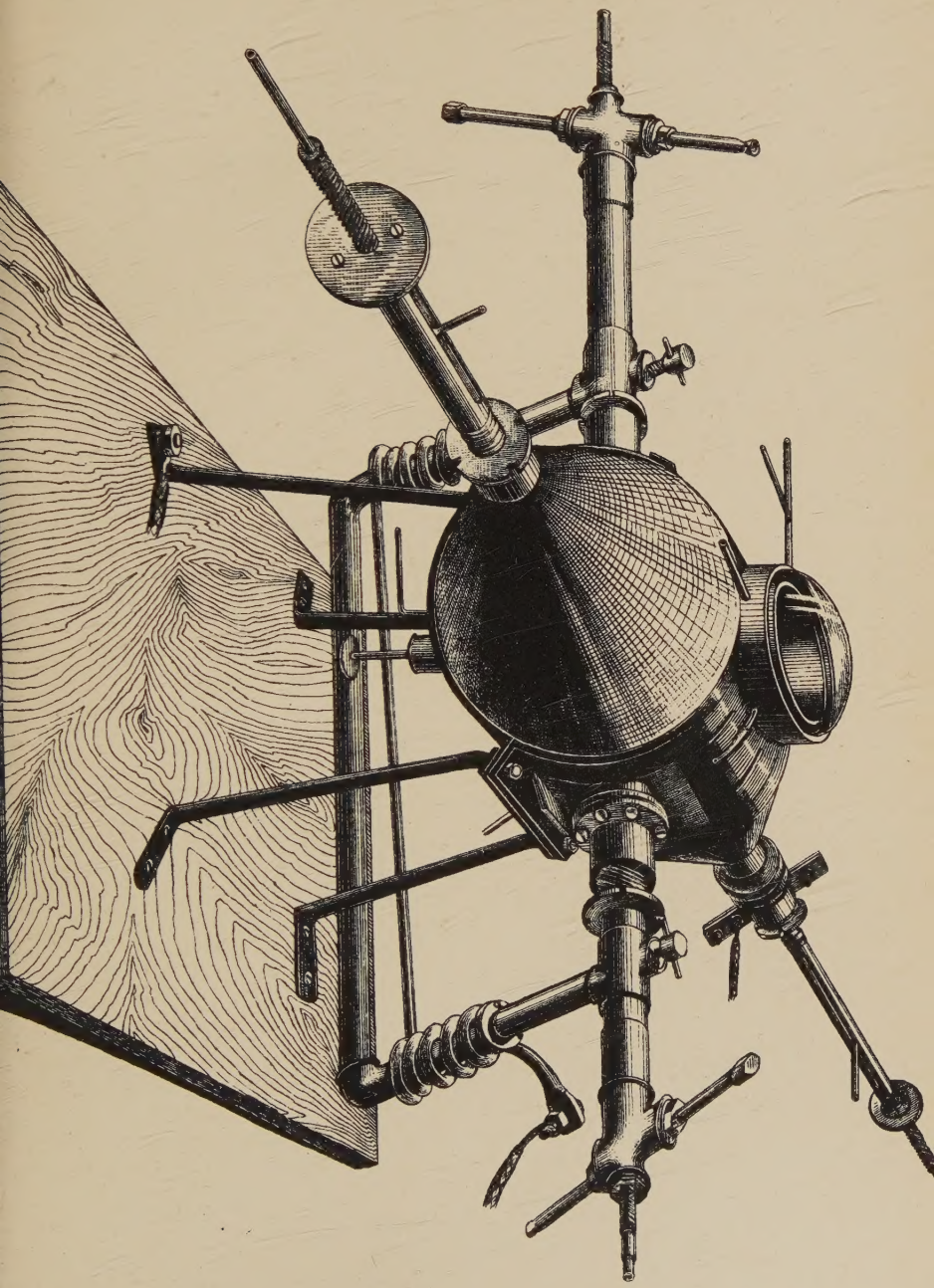
Verbrennungswärme des geschmolzenen Zirkoniums 32

Verbrennungswärme des Biermann'schen Zirkoniums 33

3. Verhalten gegen Wasserstoff 33

Analyse von Zirkonmetall 39

Analyse des geschmolzenen Zirkoniums, von Biermann's Metall, von Zirkonmetall von de Haën, Seelze b. Hannover 42


H
H_2O
H_2O